

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140063

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>°</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数24 F D (全 27 頁)

(21) 出願番号

特願平8-315674

(22) 出願日

平成8年(1996)11月13日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 寺岡 恒

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 葛城 隆司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 大角 孝一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット、これを用いるインクジェット記録方法及び記録用機器類

(57) 【要約】

【課題】 ブラックインクが、印字品位が良好な耐水性及び耐光性に優れたブラックインク画像を与え、保存安定性、ヘッドのフェイス面の濡れ性、発一性等に優れ、且つブリーディング、更には、白もやを生じないインクセットの提供。

【解決手段】 ブラックインクを含む2色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインク中に、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合された自己分散型カーボンブラックと、カチオン性物質又はノニオン性界面活性剤の少なくとも1の物質が含有され、且つ少なくとも1のカラーインクに含まれる色材の極性が、前記ブラックインクに対して逆極性であるインクセット、これを用いたインクジェット記録方法及び機器類。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともブラックインクとカラーインクとを含む2色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインク中に、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合された自己分散型カーボンブラックと、カチオン性物質又はノニオン性界面活性剤の少なくとも1の物質とが含有され、且つ、カラーインク中に、少なくとも色材と界面活性剤とが含まれ、更に、少なくとも1のカラーインクに含まれる色材の極性が、前記ブラックインクに対して逆極性であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】 少なくともブラックインクとカラーインクとを含む2色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインク中に、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合された自己分散型カーボンブラックと、カチオン性物質又はノニオン性界面活性剤の少なくとも1の物質とが含有され、且つ、カラーインク中に、少なくとも色材と界面活性剤とが含まれ、更に、少なくとも1のカラーインク中に、前記ブラックインクの極性に対して逆極性の化合物を有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】 カチオン性物質が、分子量700以上2,000以下のカチオン性ポリマーである請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

【請求項4】 カチオン性物質の添加量が、インク全重量に対して0.1～0.5%である請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

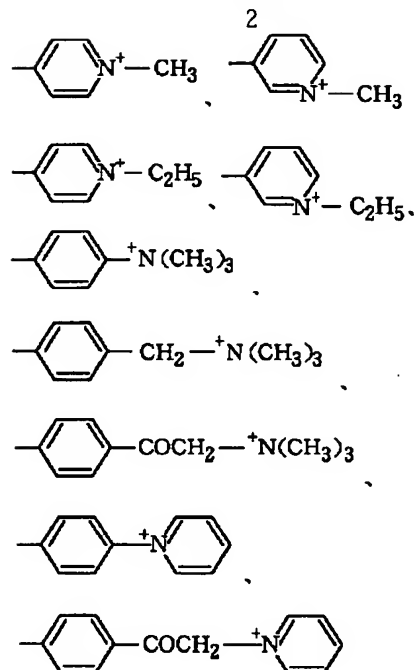
【請求項5】 ノニオン性界面活性剤の添加量が、インク全重量に対して0.1～0.5%である請求項1又は請求項2に記載のインクセット。(9) 該界面活性剤の添加量が0.5%以下であることを特徴とする請求項

【請求項6】 自己分散型カーボンブラックがカチオン性である請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

【請求項7】 親水性基が、少なくとも1つの芳香族基又は複素環基と、少なくとも1つのカチオン性基とからなる請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

【請求項8】 親水性基が、第4級アンモニウム基である請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

【請求項9】 第4級アンモニウム基が、下記式で表わされるもののいずれかである請求項8に記載のインクセット。



【請求項10】 親水性基が、ジアゾニウム塩によって導入された請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

【請求項11】 ブラックインク以外の他の色のインク中の色材が、少なくとも1のカルボキシル基を有する染料である請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

【請求項12】 インク滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて、被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクが請求項1～請求項11のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項13】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出する請求項12に記載のインクジェット記録方法。

【請求項14】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、前記インクが請求項1～請求項11のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項15】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項14に記載の記録ユニット。

【請求項16】 インク収容部がポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂で形成されている請求項14に記載の記録ユニット。

【請求項17】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが請求項1～請求項11のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項18】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項17に記載のインクカートリッジ。

【請求項19】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項1～請求項11のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項20】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項19に記載のインクジェット記録装置。

【請求項21】 インク収容部がポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂で形成されている請求項19に記載のインクジェット記録装置。

【請求項22】 インク滴を吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジ及びインクカートリッジから記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給部を備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項1～請求項11のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項23】 記録ヘッドが、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項22に記載のインクジェット記録装置。

【請求項24】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項22に記載のインクジェット記録装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブラックインクを含む複数の色のインクを用い、これらのインクを組み合わせる被記録材にカラー画像を記録する場合に使用されるカラーインクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット機器類に関し、とりわけ、普通紙に対して十分な画像濃度を有し、鮮明で高品位な画像が得られ、更に、印字物の耐水性、耐光性にも優れるインクセット、これを用いるインクジェット記録方法及びインクジェット機器類に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来より、インクジェット方式の記録において、特に、普通紙に対して、印字濃度、印字品位、耐水性及び耐光性等の堅牢性に優れた黒色画像を形成するための顔料を用いたブラックインク、又、ブラックインクで印字された画像とカラーインクで印字された画像との境界部の滲み（以下、ブリーディングと呼ぶ）を生じることのないインクセット、及びそれを用いたインクジェット記録方法や機器類が報告されている。例えば、特開平3-210373号公報には、酸性カーボンブラックとアルカリ可溶性の重合体を用いたインクが記載されている。又、特開平3-134073号公報には、保存安定性、バブルジェット記録装置における吐出性に優

れた分散体が得られ易いインクジェット用インクが記載されている。又、特開平6-57192号公報には、ブラックインク中に少なくとも1種のアニオン染料を有し、イエローインク中に、少なくとも1種のカチオン染料と多価沈殿剤とを含むブリーディングを防止し得るインクジェット用のインクセットが記載されている。又、特開平7-145336号公報には、アニオン性インクと、カチオン性インクとを用い、少なくとも一方のインク中に、そのインクのイオン特性を有するポリマーを含有させておき、該ポリマーの存在下、多色印刷時にアニオン性インクとカチオン性インクを接触させることでブリードを低減させることの出来るインクセットが記載されている。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平3-210373号公報に記載されているような酸性カーボンブラックとアルカリ可溶性の重合体を用いたインクの場合、アルカリ可溶性の重合体によりカーボンブラックが分散されるが、この分散体は、保存安定性を確保する上で制約が多い。又、上記特開平3-134073号公報に記載されているインクは、保存安定性及びバブルジェット記録装置における吐出性に優れた分散体を得やすいが、印字濃度が不足しがちになる。又、上記特開平6-57192号公報に記載されているようなブラックインクの色材に少なくとも1つのアニオン染料を含み、イエローインクに、少なくとも1種のカチオン染料と多価沈殿剤を含むインクジェットインクセットの場合は、ブリーディングはかなり抑えられるものの、ブラックインクの印字濃度、印字品位、画像堅牢性を全て十分に満足させることが困難であり、又、イエローインクの発色性や、場合によっては安全性にも問題が生じる。

【0004】又、上記特開平7-145336号公報に記載されているような、多色印刷時に、ポリマーの存在下、アニオン性インクとカチオン性インクとを互いに接触させることでブリードを低減させる場合には、含有させるポリマーの種類によっては、インクの信頼性に悪影響を及ぼす。特に印字中に、あるノズルからインクを吐出させた後、そのノズルから一定時間（例えば1分程度）インクの吐出が行われなかった場合に、そのノズルから次の1滴目のインクを吐出させた場合に安定した吐出が行えず、印字が乱れてしまうといった不都合が生じる場合がある。このような状態を、「発一性が悪い」といい、以下、間欠吐出の安定性のことを発一性と呼ぶ。

【0005】従って、本発明の目的は、インクジェット用インクとして用いた場合に、特に得られるブラックインク画像が、印字濃度が高く、印字品位が良好で、且つ完全耐水、完全耐光性を満たしており、又、ブラックインクが、保存安定性、ヘッド部のフェイス面に対する濡れ性、目詰まり性、発一性、印字耐久性に優れ、更に、このブラックインクが他の色のインクとの間にブリーデ

10

20

30

40

50

イングを生じることがないインクジェット用インクセット、該インクセットを用いたインクジェット記録方法及び機器類を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくともブラックインクとカラーインクとを含む2色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインク中に、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合された自己分散型カーボンブラックを色材として有し、更に、カチオン性物質、ノニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤から選択される少なくとも1の物質とを有し、且つ、カラーインク中に少なくとも色材と界面活性剤とを有し、更に、少なくとも1のカラーインクに含まれる色材の極性が、前記ブラックインクに対して逆極性であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット、これを用いるインクジェット記録方法及び記録用機器類である。

#### 【0007】

【発明の実施の態様】以下、本発明の好ましい実施の態様を挙げて本発明を詳細に説明する。先に述べたように、インクジェット記録に用いるブラックインクとしては、高い画像濃度や完全な画像堅牢性を確保するためには染料インクよりも顔料インクを用いることが有利である。ところが、顔料インクの場合は、インク中に顔料を分散させるために何らかの分散剤が添加されているため、インクジェット記録に利用した場合においては、この分散剤を含むことによる弊害が生じ易い。例えば、高分子型の分散剤を用いた場合には、ヘッド部のフェイス面が濡れやすくなったり、目詰まりが起こったり、保存安定性が悪いという問題があった。又、界面活性剤型の分散剤を用いた場合には、印字濃度が低く、更に、ヘッド部のフェイス面が濡れやすい等の問題があった。これに対し、本発明で使用するブラックインク中に顔料として含有させる特定のカーボンブラックの場合は、分散剤を含有させなくてもカーボンブラック自体がいわゆる自己分散をしているので、上記した分散剤を含むことによる弊害を生じることがない。即ち、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されている自己分散型カーボンブラックでは、親水性基の働きによってカーボンブラック自体が水等の水性媒体に対して安定した分散状態を保つことができるため、顔料を分散するための分散剤を特に必要としなくなる。

【0008】更に、本発明のインクセットは、先ず、ブラックインク以外の他の少なくとも1のカラーインク中の色材の極性が、前記ブラックインク中の自己分散型カーボンブラックに対して逆極性である場合に、ブリーデ

イングが有効に防止されることを知見して本発明を完成した。即ち、互いに逆極性の色材を有するインクを使用した場合に、異なる色のインク間のブリーディングを有効に防止することが出来るが、特に、ブラックインクとカラーインクとの間でブリーディングが生じると目立ち易く、特に品位に劣る画像となるので、本発明においては、ブラックインクの色材に対して逆極性の色材を含有するカラーインクを用いる。又は、ブラックインクの色材に対して逆極性の化合物を含有するカラーインクを用いた場合にもブリーディングを有効に防止することが出来るので、ブラックインクの色材に対して逆極性の色材を使用する代わりに逆極性の化合物を有するカラーインクを用いる。

【0009】例えば、現在、カラーインクには、耐光性や安全性等の点からアニオン性の色材を使用することが多く、又、アニオン性のカラーインク用色材には耐水性に優れるものも多い為、好ましく使用されているが、この場合には、カチオン性の自己分散型カーボンブラックを使用してブラックインクとカラーインクとのブリーディングを抑えることが好ましい。これに対し、アニオン性のカーボンブラックを使用した場合には、アニオン性のカラーインク用色材との間でブリードの発生を抑制することが難しく、ブリードを抑えるためには、カラーインク中に更に何か別の添加剤を加える等してブリーディングを防止しなければならない。しかし、この場合には、インクの信頼性や保存安定性等を劣化させてしまったり、色材または添加剤等が溶解または分散せずインク化できない等の不都合を生じる。

【0010】本発明においては、更に、ブラックインク中に、カチオン性物質又はノニオン性界面活性剤のいずれかの物質を含有させる。即ち、本発明者らは、先ず、ブラックインク中に、少量のカチオン性物質を添加すると、ブラックインクとカラーインクとのブリーディングに対してより一層効果があることを見出した。この理由としては、カチオン性物質は、アニオン性の染料又は顔料を色材として含有するカラーインク、又はアニオン性の化合物を含有するカラーインクと、イオンの、分子的相互作用により、アニオン性の染料又はアニオン性の化合物と結合して染料の凝集体を形成するか、アニオン性の顔料又はアニオン性の化合物と結合して分散破壊を起こして顔料の凝集体が形成されるため、或いは、カチオン性物質が被記録媒体の繊維の隙間を小さくするため、繊維の隙間にカラーインクの染料又は顔料或いはカーボンブラックの凝集体が入り込みにくくなり、被記録媒体上での染料や顔料の移動度が抑えられる結果、ブラックインクとカラーインクとのブリーディングがより一層抑制されるものと考えられる。

【0011】この際に使用されるカチオン性物質としては、1級又は2級又は3級のアミン塩型の化合物やこれらのポリマー、具体的には、ラウリルアミン、ヤシアミ

10

20

30

40

50

ン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等の他、第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、更に、ピリジニウム塩型化合物、具体的には、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等、更には、イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等があり、更に、第2級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的には、ジヒドロキシエチルステアリルアミン等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。更に、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、キトサン及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物または部分中和物、更に、ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化した化合物、具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド4級塩との共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明で使用するカチオン性物質のより好ましいものとしては、その分子量が700以上、20,000以下であることが望ましい。即ち、カチオン性物質の分子量が700未満だと、黒文字品位の劣化や、黒色のベタ画像の濃度が低下する場合があります、又、20,000を超えると、安定した吐出を行えなかったり、記録ヘッドのノズル内で目詰まりを起こしてしまう場合がある為である。

【0012】上記に挙げたようなカチオン性物質のブラックインク中の含有量は、特に限定はないが、インク全重量の0.1~0.5%の範囲とするのが好ましく、特に好ましくは、0.2~0.4%の範囲とするのが好ましい。0.1%より少ないと、所望の効果が得られず、一方、0.5%を超えるとヘッド部のフェイス面が濡れ易くなったり、目詰まりが起り易くなったり、保存安定性が悪くなったりする場合がある。

【0013】尚、上記はいずれもブラックインクとカラーインクとの間のブリーディング防止処置であって、本発明のインクセットでは、異なる色のカラーインク間のブリーディング防止に対しては特に処置は施していない。しかし、カラーインクは、画像やグラフ等において使用されることが多いので、カラーインクを、サイジングされた用紙に対しても速い浸透性を持たせることが出来る様に設計すれば、実用的には大きな印字品位の低下にならない。

【0014】本発明においては、ノニオン性界面活性剤をブラックインク中に添加してもよい。この場合は、ブラックインクとカラーインクとの間のブリーディングをより一層抑制することが可能となると共に、ノニオン性界面活性剤を添加することによって、下記に説明する様

に、ブラックインクとカラーインクとの境界部におけるブラックインクの濃度の低下、所謂、「白もや」を抑制することが可能となる。

【0015】本発明のインクセットに用いられるカラーインクは、2色間の境界滲み、所謂、ブリードを防止するために界面活性剤が含有されており、普通紙等の被記録材への浸透性の高い、表面張力が低いものが多い。そして、この表面張力が低いカラーインクと、本発明で使用するような表面張力の高いブラックインクが隣接すると、ブラックインクの隣接界面に色材が少ない領域が生じてしまい、「白もや」と呼ばれる現象が発生する場合がある。

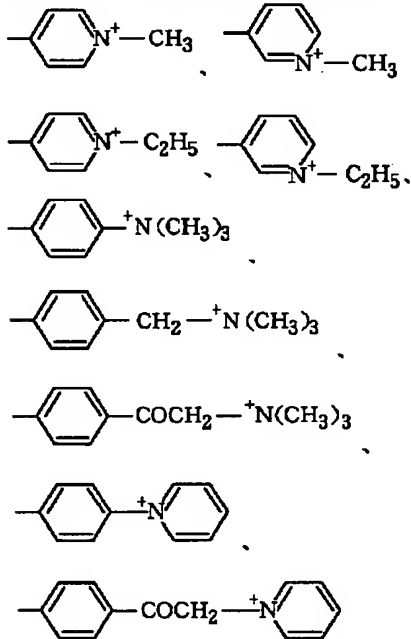
【0016】本発明において、ブラックインク中に含有させるノニオン性界面活性剤の含有量は、ブリーディングや白もやを抑制し得れば特に限定は無いが、例えば、インク全重量の0.1~0.5%の範囲とするのが好ましく、特に好ましくは0.2~0.4%の範囲とする。0.1%未満では、所望の効果が得られず、一方、0.5%を超えると場合によっては、フェイス面が濡れ易くなったり、目詰まりが起こったりする。

【0017】この際に使用されるノニオン性界面活性剤としては、例えば、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪族エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、脂肪族アミドエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミンの脂肪酸アミド類のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。本発明においてこれらのものはいずれも好ましく使用されるが、より好ましくは、高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物等のノニオン性界面活性剤を用いる。更に、上記エチレンエチレンオキシド付加物の付加モル数が4~20の範囲のものが特に好ましい。

【0018】以下、本発明のインクセットの各インクの他の構成材料について説明する。先ず、本発明のインクセットを構成するブラックインクでは、ブラックインクの色材として、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されている自己分散型カーボンブラックを使用する。この様な自己分散型カーボンブラックを色材として使用した結果、インク中のカーボンブラックを、分散剤を用いることなく水性媒体に安定した状態で分散させることができる。本発明においては、カーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を介して結合されている親水性基が、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェナシル

基、ナフチル基等の少なくとも1つの芳香族基、又はピリジル基等の複素環基と、少なくとも1つのカチオン性基とからなっていることが好ましい。又、更に好ましくは、カーボンブラックの表面に結合されているカチオン性基が、第4級アンモニウム基であることが好ましい。又、第4級アンモニウム基の代わりに第4級ホスホニウム基を有するものも用いられる。

【0019】本発明において好ましく使用されるカーボンブラックの表面に結合される親水性基としては、具体的には、下記に挙げる構造を有するものが挙げられる。しかし、本発明は、これらに限定されるものではない。



【0020】上記に挙げたような親水性基が表面に結合されている自己分散型カーボンブラックのインク中の含有量は、特に限定はされないが、インク全重量の0.5～10.0%の範囲とするのが好ましく、特に、1.0～5.0%の範囲とするのが好ましい。即ち、この範囲とすることで、例えば、印字濃度やインクの吐出安定性等のインクジェット用インクとしての信頼性をより一層向上させることができる。

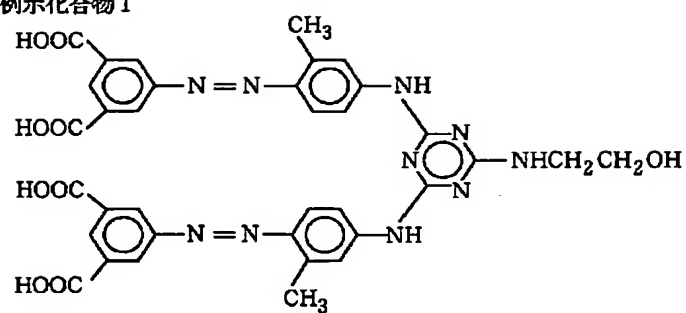
【0021】本発明のインクセットは、上記の構成のブラックインクの外、少なくとも1色のカラーインクを有するが、本発明において使用するカラーインクとして

は、ブラックインクの色材の極性と逆極性の色材が用いられる。色材としては、染料または顔料が用いられるが、本発明においては、ブラックインクの色材の極性と逆極性の色材の代わりに、ブラックインクの色材と逆極性の化合物を含有するインクを使用してもよい。先に述べた様に、耐光性や安全性等の点からアニオン性の色材を使用することが多く、又、アニオン性のカラーインク用の色材には耐水性に優れるものも多く、更に、発色性を考慮して、従来よりアニオン性の色材、特にアニオン性染料が好ましく使用されている。従って、この場合には、ブラックインクとカラーインクとのブリーディングを抑えるため、カチオン性の自己分散型カーボンブラックを使用することが好ましい。

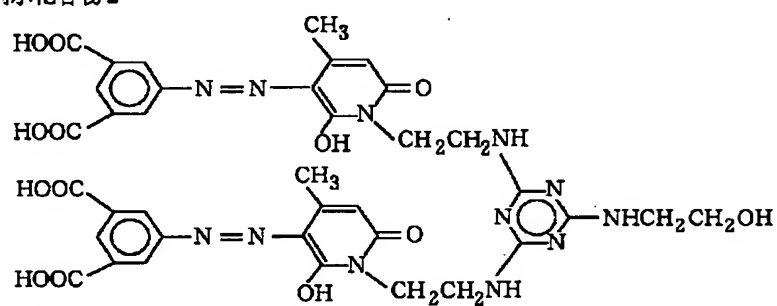
【0022】カラーインク用色材としてこの際に使用するアニオン性染料は、既存のものでも、又、新規に合成したものでも適度な色調と濃度を有するものであれば、大抵のものを使用することができる。又、染料を単独でも、いずれかを混合しても用いることもできる。アニオン性染料の具体的なものとしては、例えば、少なくとも1つのカルボキシル基を有する染料が挙げられる。

【0023】カルボキシル基を有する染料は、耐水性に優れている為、本発明において特に好ましく用いられる。即ち、本発明のインクセットにおいては、先に説明した様に、ブラックインクの色材として自己分散型カーボンブラックを用いる為、耐水性に優れた画像が得られるが、このブラックインクと組み合わせるカラーインクの色材に、耐水性に優れたカルボキシル基を有する染料を用いれば、ブラックインク及び全てのカラーインクにおいて耐水性に優れた画像が形成され、得られるカラー印字画像が耐水性に優れたものとなる。更に、カルボキシル基を有する染料は、先に説明したカチオン基を有する自己分散型カーボンブラックと逆極性である為、被記録媒体上でブラックインクとカラーインクとが隣接した場合に、これらの境界部でインクが混じることによって生じるブリード現象が有効に防止されて美しいカラープリント物が得られる。少なくとも1つのカルボキシル基を有する染料としては、具体的には、例えば、下記に挙げる構造式を有するものが挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

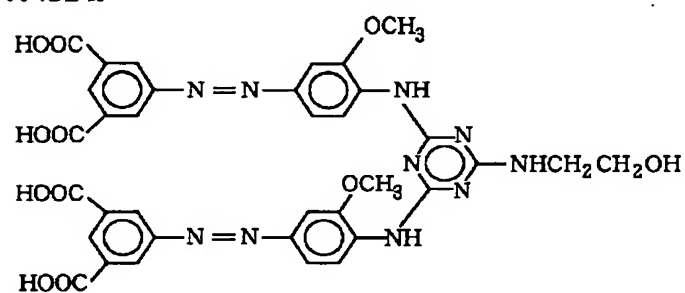
【0024】

11  
例示化合物 1

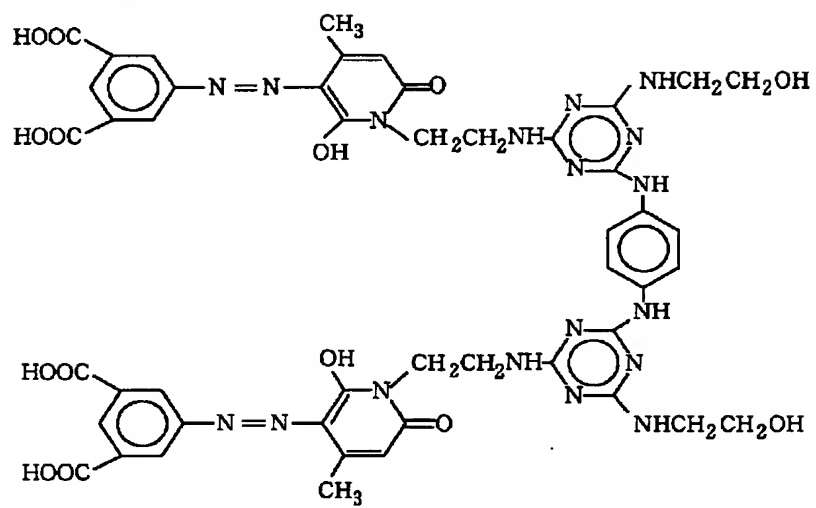
例示化合物 2



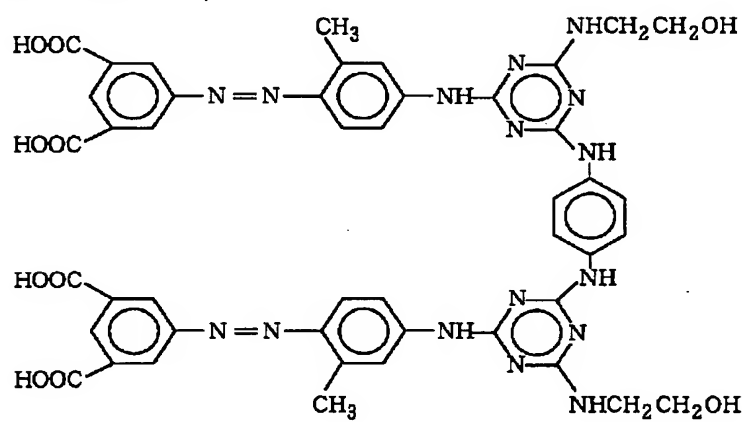
例示化合物 3



13  
例示化合物 4

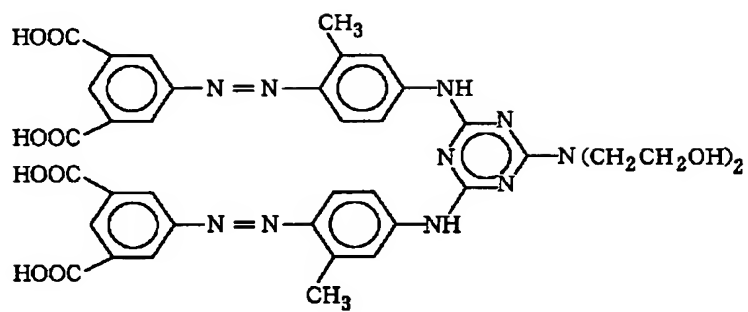


例示化合物 5

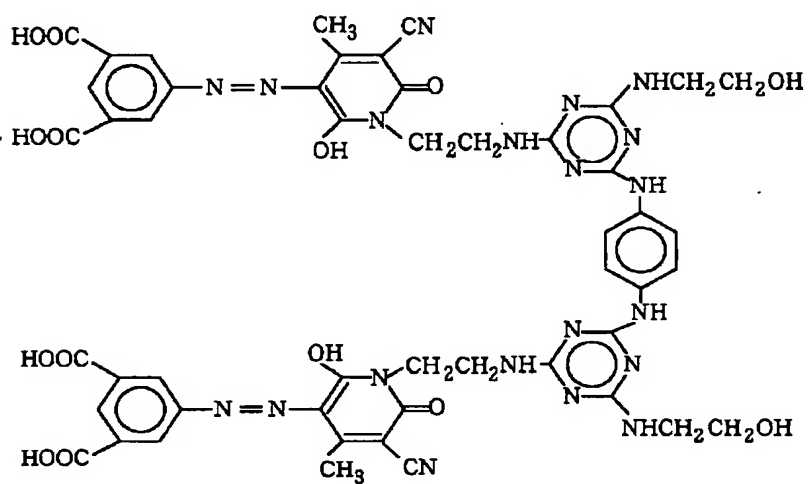


【0026】



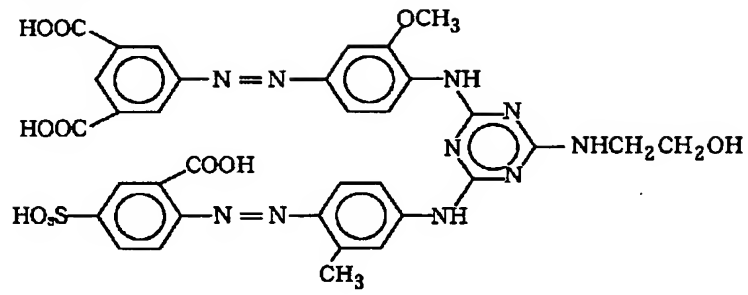


例示化合物7

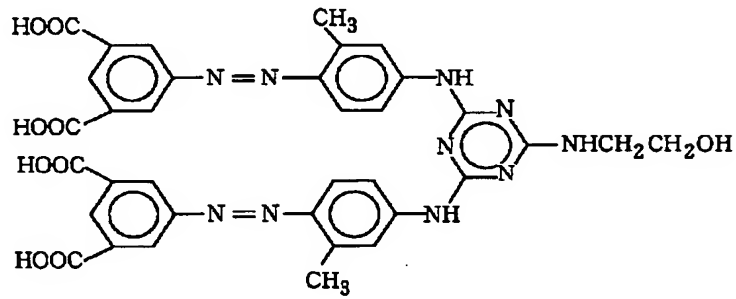


【0027】

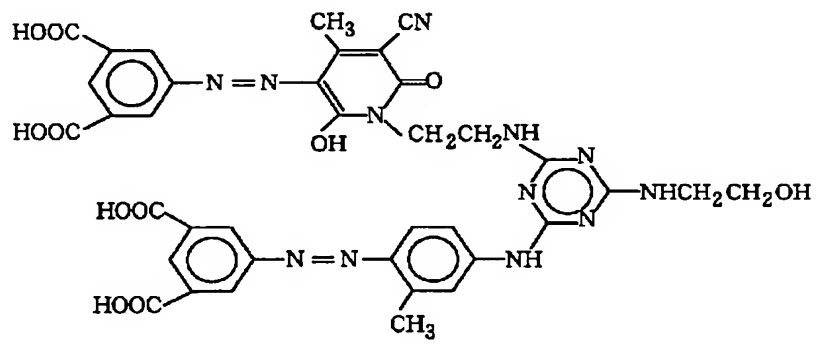
17  
例示化合物8



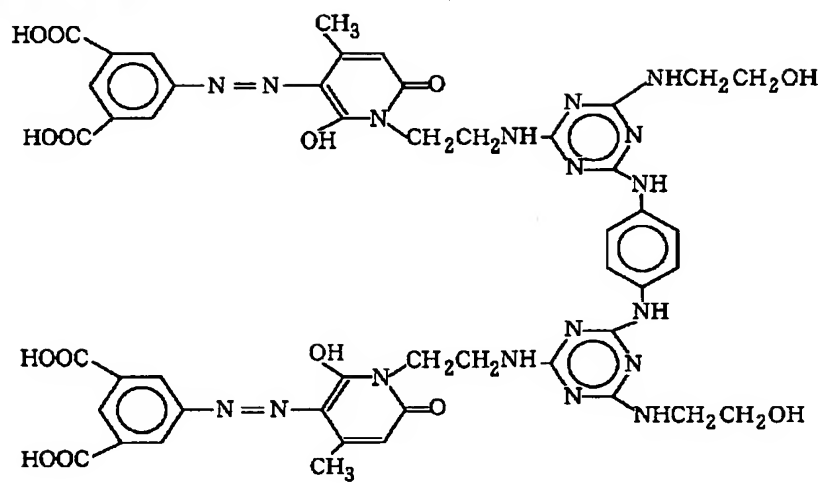
例示化合物9



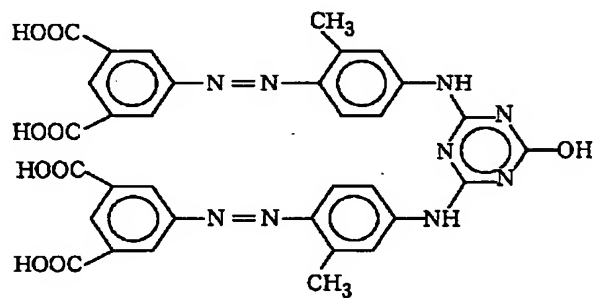
例示化合物10

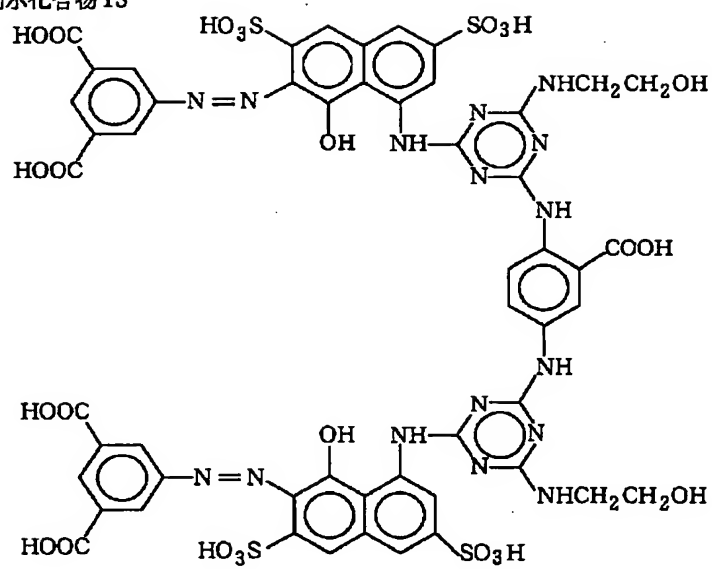


19  
例示化合物 11

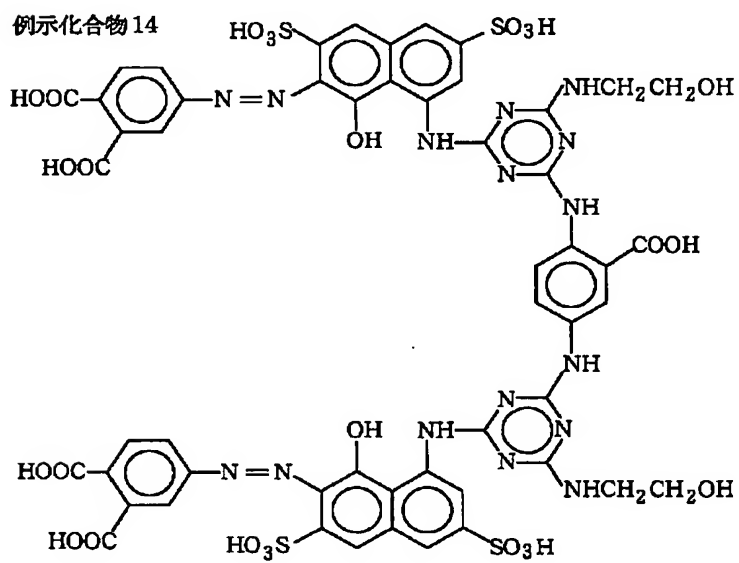


例示化合物 12



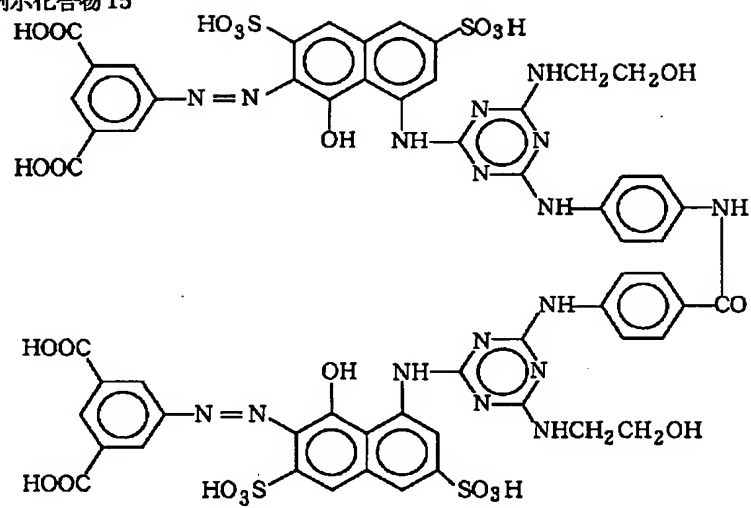
21  
例示化合物 13

例示化合物 14

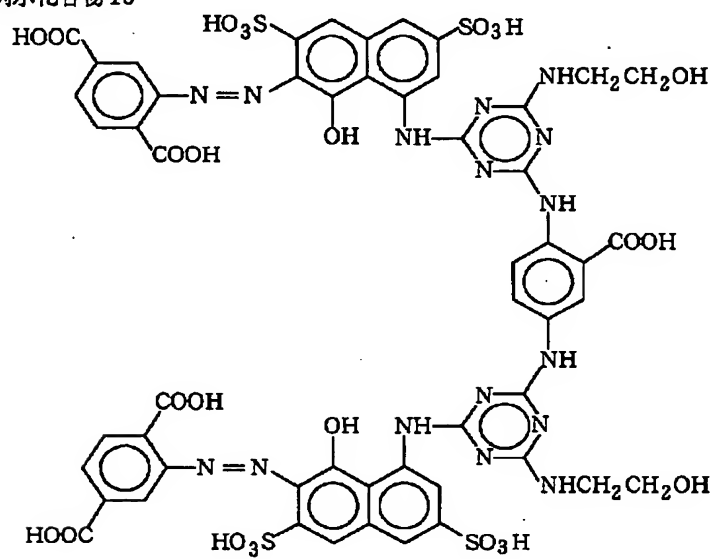


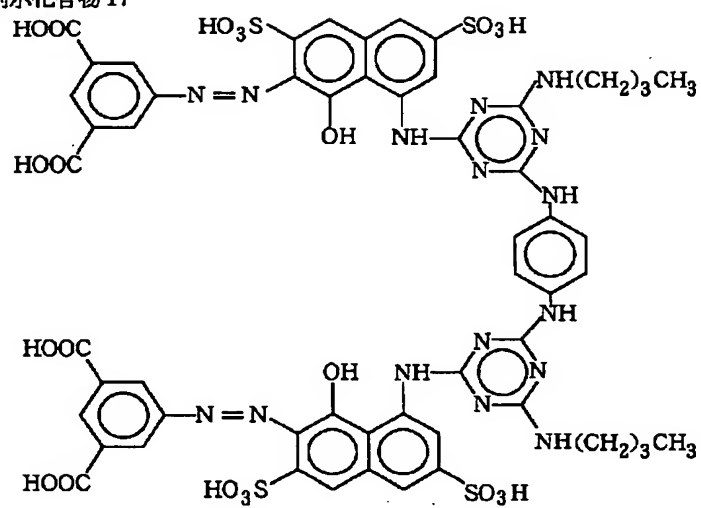
【0030】

23  
例示化合物 15

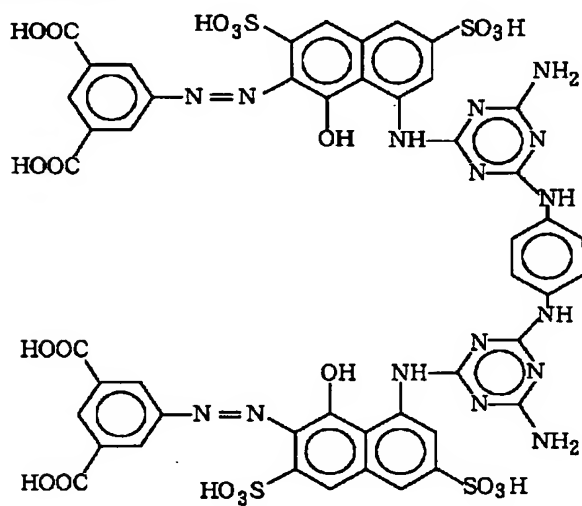


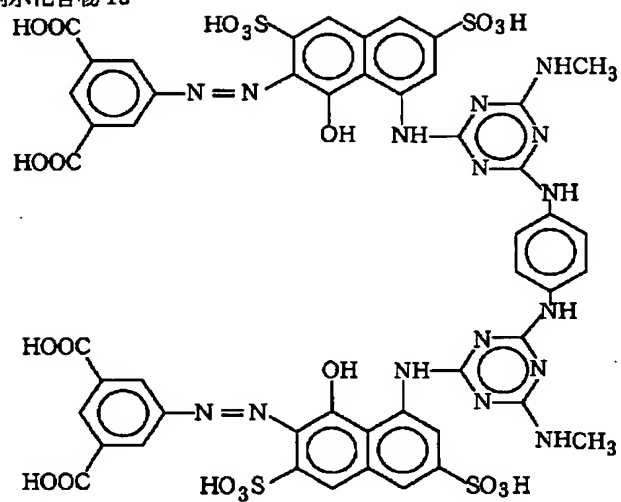
### 例示化合物 16



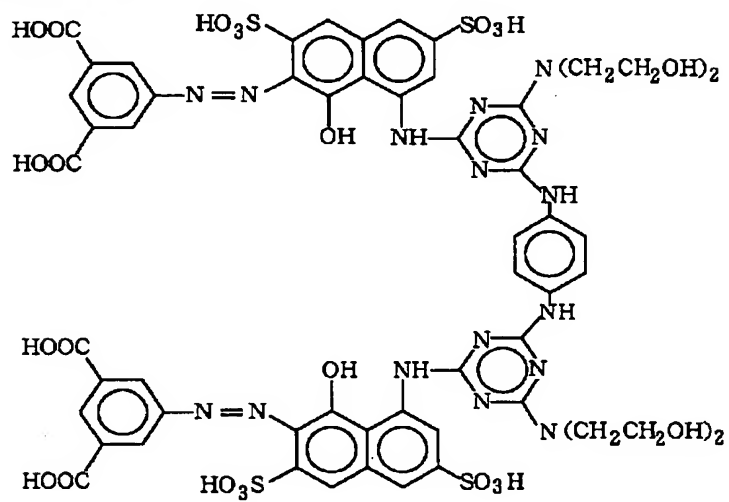
25  
例示化合物 17

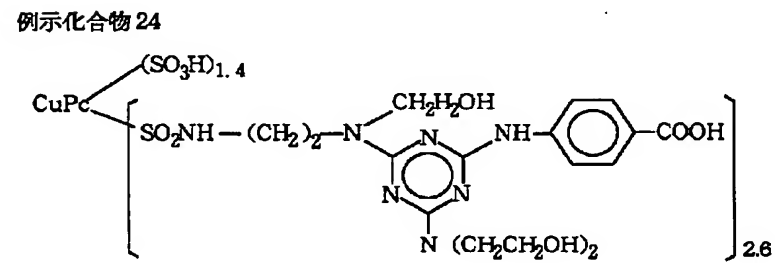
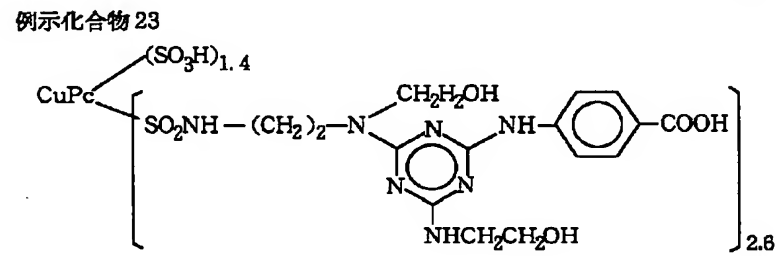
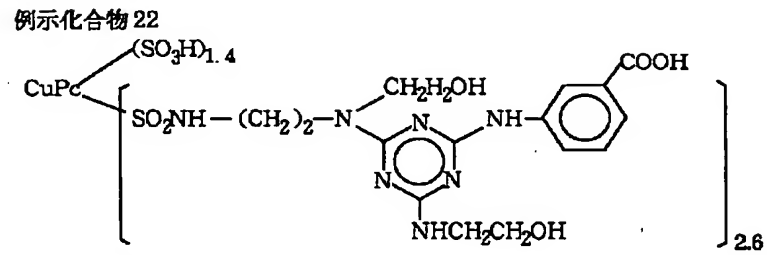
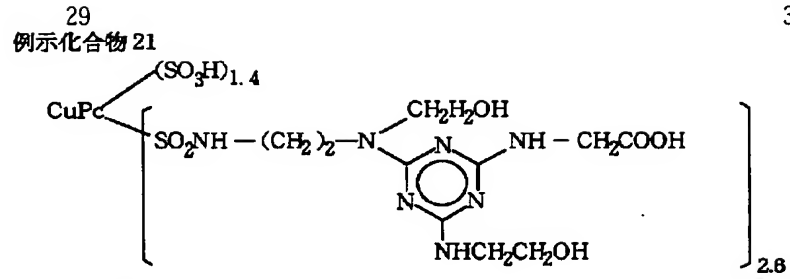
例示化合物 18



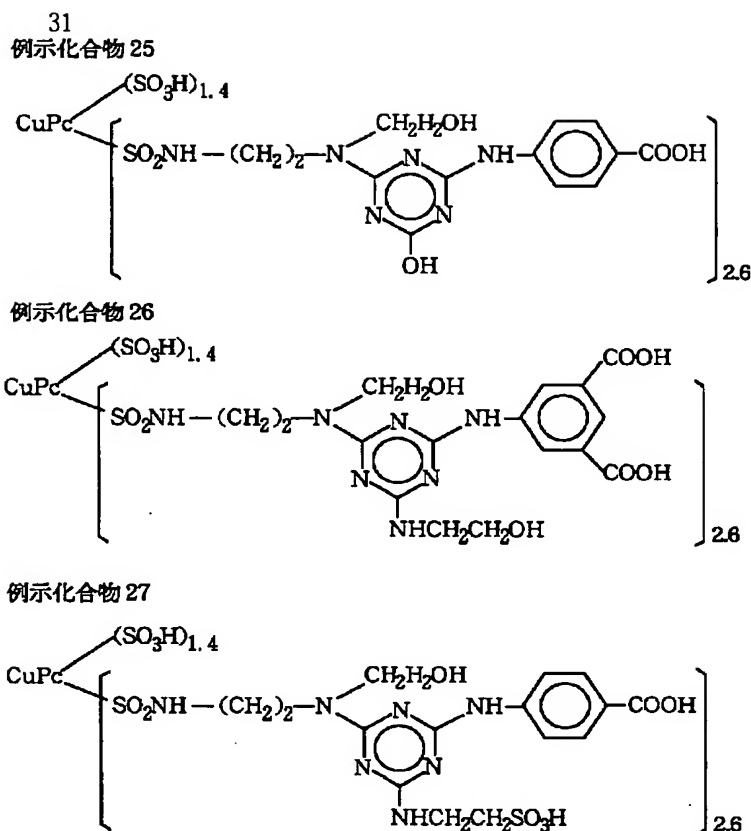
27  
例示化合物 19

例示化合物 20









【0035】上記、色材の含有量としては、インク全重量中の0.2～8重量%の範囲とするのが好ましく、より好ましくは0.5～5重量%の範囲とする。即ち、この範囲とすることで、例えば、発色性やインクの吐出安定性等のインクジェット用インクとしての信頼性をより一層向上させることができる。上記したような色材を有するブラックインク及びカラーインクを作成する場合には、上記で述べた色材を分散または溶解させる液媒体として、水と水溶性有機溶剤の混合物を用いることが好ましい。

【0036】この際に使用される具体的な水溶性有機溶剤の例としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチル

サルフォオキサイド、2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量としては、一般にはインクの全重量に対して1～80重量%が好ましく、より好ましくは3～50重量%の範囲とする。

30 【0037】本発明のインクセットを構成するカラーインク中には、上記で述べた成分の他に、各カラーインク中に夫々、少なくとも1種の界面活性剤を含有させる。これらの界面活性剤を含有させることによって、カラーインクに所望の浸透性及び粘度を付与することができ、インクジェット記録用インクに要求される性能をより一層満足させることができる。

40 【0038】この際に使用される界面活性剤としては、具体的には、例えば、脂肪酸塩類、高級アルコール酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪族エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミンの脂肪酸アミド類のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。特に制限はないが、より好ましくは、例えば、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェ

ノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物等のノニオン性界面活性剤を用いる。更に、前記エチレンオキサイド付加物の付加モル数は4～20の範囲が特に好ましい。

【0039】上記、界面活性剤のカラーインク中の添加量については特に制限は無いが、インク全重量の0.01～10%の範囲が好ましい。即ち、0.01%未満では、界面活性剤の種類にもよるが、一般に所望の浸透性が得られ難く、10%を超える場合には、インクの初期粘度が大きくなるので好ましくない。更に好ましくは0.1～5.0%の範囲とする。

【0040】この他、本発明のインクセットを構成する各インク中には上記成分の他、必要に応じて、アルカリ供給体としての尿素又は尿素誘導体や、インクに所望の性能を与えるための、pH調整剤、粘度調整剤、防腐剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、防錆剤、防カビ剤及びキレート化剤等の添加剤を配合してもよい。

【0041】上記した本発明のインクセットは、インク滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法に好適に用いられるが、特に、熱エネルギーの作用により、インク滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられる。本発明のインクセットを用いて好適に記録を行う記録方法としては、記録ヘッド内に収容された各色のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させるインクジェット記録方法が挙げられるが、以下にこのようなインクジェット記録方法を適用した本発明のインクジェット記録装置の一例について説明する。

【0042】先ず、その装置の主要部であるヘッド構成例を、図1、図2及び図3に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない。）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、及びアルミナ等の放熱性のよい基板20より成っている。

【0043】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。今、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出しインク小滴24となり、吐出オリフィス22より被記録媒体25に向って飛翔する。

【0044】図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1で説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作製されている。

【0045】図4に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0046】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0047】51は被記録媒体を挿入するための給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0048】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0049】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホ

ームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0050】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。

【0051】本発明のインクジェット記録装置は、上記のごときヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すごとときそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図6において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

【0052】インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂を用いることが本発明にとって好ましい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0053】本発明の記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、本発明は、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式等その他のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

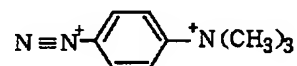
#### 【0054】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の記載で部及び%とあるものは、特に断りの無い限り重量基準である。

#### カーボンブラック1

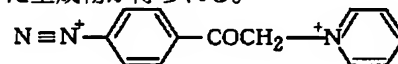
30gの水に $\text{H}_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^- \cdot \text{I}^-$ が3.08g溶けた溶液中に、硝酸銀1.69gを攪拌しながら加える。発生した沈殿物をろ過により除去し、ろ液を、水70gに、比表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ でDBPAが $70\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラック10gが分散している懸濁液に攪拌しながら加える。次に、2.25gの濃塩酸を加え、それから水10gに0.83gの亜硝酸ナトリウムが溶けた溶液を加える。すると、下記に

示す構造を有する $\text{NN}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 基を有するジアゾニウム塩がカーボンブラックと反応して、窒素ガスが発生する。窒素ガスの泡が止まったら、その分散液を $120^\circ\text{C}$ のオープンで乾燥する。この結果、カーボンブラックの表面に $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 基が付いた生成物が得られた。



#### 【0055】カーボンブラック2

2. 12gの4-アセトアミノフェナシルクロライド、0.83gのピリジン、6.4gのジメチルスルホキシドの溶液を一晩攪拌する。追加の0.8gのピリジン、1gのジメチルスルホキシドを添加した後、溶液を更に5時間攪拌する。50mlのエーテルを加え、アセトアミドフェナシルピリジニウムクロライドをろ過により採取する。得られたアセトアミドフェナシルピリジニウムクロライドを水に溶かし、その溶液をろ過した後、1.7gの濃塩酸を加える。この溶液を1時間煮沸した後、冷ましてアセトンを加え、4-アミノフェナシルピリジニウムクロライドヒドロクロライドをろ過によって得る。得られた4-アミノフェナシルピリジニウムクロライドヒドロクロライド2gを15gの水に溶かし、4.5gの塩基性イオン交換樹脂（Amberlite IRA400-OH）を加える。攪拌後、ろ過してイオン交換樹脂を除去して4-アミノフェナシルピリジニウムクロライドの水溶液を得る。25gの水に1.3gの4-アミノフェナシルピリジニウムクロライドが含有されている水溶液を、1gの硝酸銀で90分間還流する。発生した沈殿物をろ過して除去する。比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 、DBPAが $122\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラック5gを加え、混合物を約 $80^\circ\text{C}$ に熱する。0.52gの濃塩酸を加え、それから、少量の水に亜硝酸ナトリウムが溶解されている溶液を加えて、分散液を更に1.5時間攪拌する。その結果、下記に示す構造を有する $\text{NN}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5)$ 基を有するジアゾニウム塩ができ、カーボンブラックと反応する。この結果、カーボンブラックの表面に $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5)$ 基が付いた生成物が得られる。



#### 【0056】顔料分散液1

スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体（酸価174、平均分子量18,000）15部と、モノエタノールアミン4.5部と、エチレングリコール5部と、水57部とを混合し、ウォーターバスで $70^\circ\text{C}$ に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液に、カーボンブラック（MCF-88、pH8.0、三菱化

成製) 10部と、エタノール5部を加え、30分間プレミキシングを行った。分散機：サンドグラインダー(五十嵐機械製)、粉碎メディア：ジルコニウムビーズ1mm径、粉碎メディアの充填率：50%(体積)、粉碎時間：3時間、更に、遠心分離処理(12,000RPM、20分間)を行い、粗大粒子を除去して、高分子分散剤によってカーボンブラックが分散された顔料分散液1とした。

#### 【0057】顔料分散液2

テトラヒドロフラン3,943g及びp-キシレン2,4gを機械攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管導入口及び添加漏斗を備えた12lのフラスコに投入した。次に、触媒、テトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート(アセトニトリル中1.0Mの溶液2.6ml)を添加した。次に、1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン、274.1g(1.57M)を注入した。そして、メチルメタクリレート780g(7.8M)及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレート1,846g(11.76M)を45分間にわたって添加した。完了して100分後にメチルメタクリレート1,556g(15.6M)を30分間にわたって添加した。400分後この溶液に乾燥メタノール546gを添加し、蒸留を開始した。全部で2,025gの溶剤を除去し、1-プロパノール、1,331gを蒸留終了後添加した。このブロックポリマーを、ポリマー溶液102.5gに85%磷酸17.2gを添加し、均質な溶液が得られるまで混合することによって中和した。その後、脱イオン水で約25%になるまで希釈した。このブ\*

#### 実施例1のインクセット

##### ブラックインク

・上記カーボンブラック1(カチオン性)	3部
・グリセリン	7部
・エチレングリコール	7部
・トリメチロールプロパン	7部
・ポリアリルアミン酢酸塩(自社合成、分子量：4,000)	0.3部
・水	75.7部

#### 【0061】

##### イエローインク

・前記例示化合物1(アニオン性)	3部
・2-ピロリドン	8部
・ε-カプロラクタム	8部
・ヘキシレングリコール	5部
・アセチレノールEH(川研ファインケミカル製)	1部
・水	7.5部

#### 【0062】

##### マゼンタインク

・前記例示化合物13(アニオン性)	2部
・トリエチレングリコール	6部
・スルホラン	5部
・ブチレングリコール	7部

\* ロックポリマー40gを黒色顔料FW-18(Degussa製)20g及び脱イオン水140gと混合した。次に、この混合物をミニミル100(Eiger Machinery製)に装入し、3,500RPMにおいて1時間ミル処理し、10%の顔料及び2:1の顔料：ブロックポリマー比(2/1)を有する顔料分散液を得た。

#### 【0058】顔料分散液3

酸性カーボンブラックMA-8(三菱化成製)300gを水1,000mlによく混合後、次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%)450gを滴下して、100~105℃で8時間攪拌して酸化した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2でろ過した後、よく水洗して副生塩を除去した。得られたウェットケーキを水3,000mlに再分散し、逆浸透膜を用いて精製及び濃縮して、顔料濃度10重量%の顔料分散液を得た。

#### 【0059】実施例1~3及び比較例1~6

ブラックインク及びイエロー、マゼンタ、シアンカラーインクを組み合わせる実施例1~3及び比較例1~6のインクセットを作製した。各々のインクは、下記に挙げる成分を用いた。作製方法としては、先ず、下記の成分を溶解した後、更に、実施例1~3及び比較例3~5のインクセットのブラックインクについてはポアサイズが3μmのマイクロフィルター(富士フィルム製)を用いて加圧ろ過し、その他のインクについてはポアサイズが0.22μmのマイクロフィルター(富士フィルム製)を用いて加圧ろ過し、夫々のインクを調製した。

#### 【0060】

39

40

- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

1部  
79部

【0063】

シアンインク

- ・前記例示化合物21 (アニオン性)
- ・プロピレングリコール
- ・エチレングリコール
- ・2-ピロリドン
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

3部  
9部  
7部  
7部  
1部  
73部

【0064】

実施例2のインクセット

ブラックインク

- ・上記カーボンブラック2 (カチオン性)
- ・グリセリン
- ・エチレングリコール
- ・トリメチロールプロパン
- ・ポリアリルアミン酢酸塩 (自社合成/分子量5,000)
- ・イソプロピルアルコール
- ・水

3部  
7部  
7部  
8部  
0.4部  
3部  
71.6部

【0065】

イエローインク

- ・前記例示化合物7 (アニオン性)
- ・グリセリン
- ・ジエチレングリコール
- ・尿素
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

3部  
8部  
9部  
6部  
1部  
73部

【0066】

マゼンタインク

- ・前記例示化合物16 (アニオン性)
- ・グリセリン
- ・プロピレングリコール
- ・尿素
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

3部  
6部  
8部  
8部  
1部  
74部

【0067】

シアンインク

- ・前記例示化合物23 (アニオン性)
- ・グリセリン
- ・トリエチレングリコール
- ・尿素
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

4部  
7部  
5部  
8部  
1部  
75部

【0068】

実施例3のインクセット

ブラックインク

- ・上記カーボンブラック2 (カチオン性)
- ・グリセリン
- ・エチレングリコール

3部  
7部  
7部

41

- ・トリメチロールプロパン
- ・塩化ベンザルコニウム (G50 三洋化成製)
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

42  
8部  
0.3部  
0.1部  
74.6部

【0069】

イエローインク

- ・前記例示化合物7 (アニオン性)
- ・グリセリン
- ・ジエチレングリコール
- ・尿素
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

3部  
8部  
9部  
6部  
1部  
73部

【0070】

マゼンタインク

- ・前記例示化合物16 (アニオン性)
- ・グリセリン
- ・プロピレングリコール
- ・尿素
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

3部  
6部  
8部  
8部  
1部  
74部

【0071】

シアンインク

- ・前記例示化合物23 (アニオン性)
- ・グリセリン
- ・トリエチレングリコール
- ・尿素
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・水

4部  
7部  
5部  
8部  
1部  
75部

【0072】

比較例1のインクセット

ブラックインク

- ・C. I. ダイレクトブラック195 (アニオン性)
- ・グリセリン
- ・ジエチレングリコール
- ・尿素
- ・イソプロピルアルコール
- ・水

3部  
6部  
5部  
6部  
3部  
77部

【0073】イエローインク、マゼンタインク、シアン \*ン性のカラーインクを使用した。  
インクには、各々、実施例1で使用したと同様のアニオ\* 【0074】

比較例2のインクセット

ブラックインク

- ・Aizen Cathilion Black SH (保土ヶ谷化学製)  
(カチオン性)
- ・ジエチレングリコール
- ・エチルアルコール
- ・トリエチレングリコール
- ・水

3部  
10部  
5部  
5部  
77部

【0075】イエローインク、マゼンタインク、シアン \*ン性のカラーインクを使用した。  
インクには、各々、実施例1で使用したと同様のアニオ\* 【0076】

比較例3のインクセット

43

44

## ブラックインク

・上記分散液1（アニオン性）	50部
・グリセリン	9部
・エチレングリコール	9部
・エタノール	3部
・1N-HCl	若干量
・水	29部

先ず、上記した分散液、グリセリン、エチレングリコール、エタノールと水15部とを混合した後、1N-HClで溶液のpHを7～9に調整後、水を加え、全量を100部とした。

\*【0077】イエローインク、マゼンタインク、シアンインクには、各々、実施例2で使用したと同様のアニオン性のカラーインクを使用した。

\* 【0078】

## 比較例4のインクセット

## ブラックインク

・上記分散液2（カチオン性）	35部
・Liponic EG-1（Lipo Chemicals製）	5部
・ジエチレングリコール	5部
・水	55部

【0079】イエローインク、マゼンタインク、シアンインクには、各々、実施例3で使用したと同様のアニオン性のカラーインクを使用した。

\* 【0080】

## 比較例5のインクセット

## ブラックインク

・上記分散液3（アニオン性）	30部
・グリセリン	6部
・2-ピロリドン	5部
・エチレングリコール	5部
・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製）	0.1部
・水	53.9部

【0081】イエローインク、マゼンタインク、シアンインクには、各々、実施例2で使用したと同様のアニオン性のカラーインクを使用した。

★ブラックインク

比較例5で使用したと同様のアニオン性の色材を有するブラックインクを使用した。

30

## 【0082】比較例6のインクセット

★ 【0083】

## イエローインク

・前記例示化合物3（アニオン性）	3部
・ジエチレングリコール	8部
・1,5-ペンタンジオール	7部
・尿素	6部
・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製）	1部
・硝酸マグネシウム	1部
・水	74部

【0084】

40

## マゼンタインク

・前記例示化合物20（アニオン性）	3部
・グリセリン	6部
・トリエチレングリコール	7部
・尿素	9部
・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製）	1部
・硝酸マグネシウム	1部
・水	73部

【0085】

## シアンインク

45

- ・前記例示化合物28 (アニオン性)
- ・エチレングリコール
- ・N-メチル-2-ピロリドン
- ・尿素
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)
- ・硝酸マグネシウム
- ・水

46

- 3部
- 7部
- 7部
- 7部
- 1部
- 1部
- 74部

上記した成分によってカラーインクを作製しようとしたが、これら3色のカラーインクはインク化することができなかった。

【0086】上記で得られた本発明の実施例1～3、及び比較例1～5のインクセットの各インクを、BC-21カートリッジ (キヤノン製) に充填し、インクジェット\*

\*トカートリッジを作製した。尚、表1に、実施例1～3、及び比較例1～6のインクセットの構成をまとめて示した。

【0087】

【表1】

表1：実施例及び比較例のインクセットの組成

	ブラックインクの組成				カラー インク  極性
	色材		添加物	極性	
	種類	表面の親水性基			
実施例 1	自己分散型 カーボンブラ ック		・ポリアリルアミン酢酸 塩 (分子量：4,000)	カチオ ン性	全てアニ オン性
実施例 2	自己分散型 カーボンブラ ック		・ポリアリルアミン酢酸 塩 (分子量：5,000)	カチオ ン性	全てアニ オン性
実施例 3	自己分散型 カーボンブラ ック		・塩化ベンザルコニウム ・アセチノールEH	カチオ ン性	全てアニ オン性
比較例 1	C.I.ダイレクトブラック 195		—	アニオ ン性	全てアニ オン性
比較例 2	Aizen Cathilion Black SH		—	カチオ ン性	全てアニ オン性
比較例 3	高分子分散剤により分散された カーボンブラック		・高分子分散剤	アニオ ン性	全てアニ オン性
比較例 4	高分子分散剤により分散された 黒色顔料 (FW-18)		・高分子分散剤 ・Liponic EG-1	カチオ ン性	全てアニ オン性
比較例 5	自己分散型 カーボンブラ ック	—COO—	・アセチノールEH	アニオ ン性	全てアニ オン性
比較例 6	自己分散型 カーボンブラ ック	—COO—	・アセチノールEH	アニオ ン性	全てアニ オン性

【0088】次に、上記の実施例1～3及び比較例1～5で得られたインクジェットカートリッジを、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置であるBJC-4000 (キヤノン製) に各々搭載して印字試験を行い、以下の(1)～(5)についての評価を行った。このようにして得られた結果を表2に示す。

- (1) ブラックインクの耐光性
- (2) 4色のインクの耐水性
- (3) ブラックインクとカラーインクとの間のブリーディング
- (4) ブラックインクとカラーインクとの隣接境界部におけるブラックインク部の濃度 (白もやの発生)
- (5) ブラックインクの長期吐出安定性

上記(1)～(3)の評価試験には、キヤノン製コピー用紙：PB PAPERと、ゼロックス製：4024 PAPERの普通紙2紙を用い、(4)の評価試験には、キヤノン製コピー用紙：PB PAPERを使用した。

【0089】評価方法及び評価基準

(1) ブラックインクの耐光性

上記の普通紙2紙にブラックインクでベタ画像を印字し、その反射濃度を反射濃度計マクベスRD915 (マクベス社製) にて測定した。次いで、ブラックインクのベタ画像に、xenon fade-ometer (ATLAS社製) で100時間、3.9kWの光を照射し続けた後、ベタ画像の反射濃度を再度測定した。そして、下記式から印字物濃度の残存率を求め、耐光性の評価を下記の評価基準で行った。

40

50



残存率(%)=(100時間照射後の印字濃度)/(初期の印字濃度)×100

○:残存率が95%以上

△:残存率が80%以上95%未満

×:残存率が80%未満

#### 【0090】(2) 4色のインクの耐水性

上記の普通紙2紙に、各インクセットを構成している各々の色のインクで英数文字を印字し、印字1時間後に、紙を45度の角度に傾けて0.75mlの水道水をピペッターで紙の上部からたらし、英数文字の上を水が流れるようにした。その時の英数文字の様子を目視にて観察して耐水性の評価を行った。評価基準は以下の通りとした。

◎:水道水が流れ落ちていった部分に、全く字汚れ、しみ等が見られない。

○:水道水が流れ落ちていった部分に、僅かに字汚れ、しみが見られるが問題はない。

△:水道水が流れ落ちていった部分に、若干の字汚れ、しみ等が見られる。

×:水道水が流れ落ちていった部分の字汚れ、しみがひどい。

#### 【0091】(3) ブラックインクとカラーインクとの間のブリーディング

上記の普通紙2紙に各インクセット中のブラックインクでベタ部を印字し、その直後にそれと隣接するようにイエロー、又はマゼンタ、又はシアンインクで各色のインクのベタ部を印字した。得られたベタ印字の境界部分を目視にて観察して、ブラックインクとカラーインクとの間のブリーディングの評価を行った。評価基準は以下の通りとした。

◎:全ての境界部でブリーディングが認められない。

10

20

30

○:僅かにブリーディングが見られるが、あまり気にならない。

△:若干のブリーディングが見られる。

×:殆ど全ての境界部でブリーディングがひどい。

【0092】(4) ブラックインクとカラーインクとの隣接境界部におけるブラックインク部の濃度(白もやの発生)

上記の普通紙2紙に各インクセットでブラックインクでベタ部を印字し、その直後にそれと隣接するようにイエロー、又はマゼンタ、又はシアンインクでベタ部を印字し、ブラックインクとの隣接境界部における白もやの発生を目視にて観察して評価した。評価基準は以下の通りとした。

○:境界部におけるブラックインク部の濃度の低下は見られず、白もやは発生していない。

△:境界部のブラックインク部の濃度が低下し、白もやが発生しているのがわかる。

×:境界部のブラックインク部の濃度の低下がひどく、白もやの発生が著しい。

【0093】(5) ブラックインクの長期吐出安定性  
各インクセット中のブラックインクを、25℃において、100時間の連続印字試験を行い、印字の乱れ、欠け、不吐出等の有無を観察し、長期の吐出安定性の評価を行った。評価基準は以下の通りとした。

○:100時間の試験中に印字の乱れ、欠け、不吐出が全くない。

×:100時間の試験が完了する前に、印字の乱れが発生し、更に一部のノズルが不吐出となった。

#### 【0094】

#### 【表2】

表2:評価結果

			実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
(1) BK インクの耐光性			○	○	○	△	×	○	○	○
(2) イン ク セ ッ ト を 構 成 す る 各 イン ク の 耐 水 性	PB 紙	BK	◎	◎	◎	△	×	◎	◎	◎
		Y	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎
		M	△	△	△	×	×	△	△	△
		C	○	○	○	×	×	○	○	○
	XX 紙	BK	◎	◎	◎	△	×	◎	◎	◎
		Y	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎
		M	△	△	△	×	×	△	△	△
		C	○	○	○	×	×	○	○	○
(3) BK インクと カラーインクの間 のブリーディング	PB 紙	○	○	○	×	△	×	△	×	
	XX 紙	◎	◎	◎	×	○	×	○	×	
(4) BK インクと カラーインクの間 の白もやの発生	PB 紙	△	△	○	△	△	△	△	△	
	XX 紙	○	○	○	○	○	○	○	○	
(5) BK インクの吐出安定			○	○	○	○	○	×	×	○

但し、表中のPB紙は、キヤノン製コピー用紙：PB PAPERを表わし、XX紙は、ゼロックス製：4024 PAPERを表わす。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、印字濃度が高い優れた耐水性、耐光性を有する印字品位が良好なブラックインク画像が得られる、インクの長期保存安定性、ヘッド部のフェイス面に対する濡れ性、目詰まり性、印字耐久性等のインク特性に優れたブラックインクを有し、更に、カラー画像を形成した場合に、このブラックインクと他の色のインクとの間のブリーディングが有効に防止され、更には白もやの発生も防止されたインクジェット記録用インクセットが提供されるため、良好な印字品位を有する耐水性、耐光性に優れたカラー画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッドの縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッドの横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

13：ヘッド  
14：インク溝

15：発熱ヘッド  
16：保護膜  
17：アルミニウム電極  
18：発熱抵抗体層  
19：蓄熱層  
20：基板  
21：インク  
22：吐出オリフィス（微細孔）  
23：メニスカス  
24：インク小滴  
25：被記録材  
26：マルチ溝  
27：ガラス板  
28：発熱ヘッド  
40：インク袋  
42：栓  
44：インク吸収体  
45：インクカートリッジ  
51：給紙部  
52：紙送りローラー  
53：排紙ローラー  
61：ブレード  
62：キャップ  
63：インク吸収体  
64：吐出回復部  
65：記録ヘッド  
66：キャリッジ  
67：ガイド軸  
68：モーター

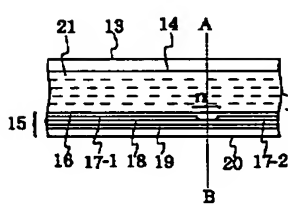
69:ベルト  
70:記録ユニット

\* 71:ヘッド部  
\* 72:大気連通口

【図1】

【図2】

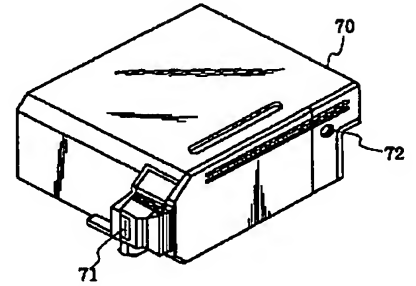
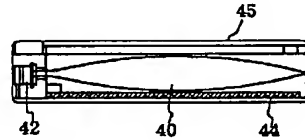
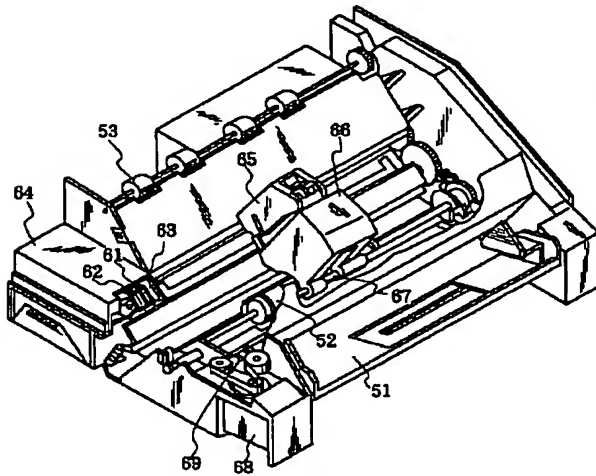
【図3】



【図4】

【図5】

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 滝沢 吉久  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 服部 能史  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 野口 弘道  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-140063

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

G09D 11/00

B41J 2/01

(21)Application number : 08-315674

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 13.11.1996

(72)Inventor : TERAOKA HISASHI  
KATSURAGI TAKASHI  
OSUMI KOICHI  
TAKIZAWA YOSHIHISA  
HATTORI YOSHIFUMI  
NOGUCHI HIROMICHI**(54) INK SET FOR INK JET PRINTING, AND INK JET PRINTING AND PRINTING INSTRUMENT USING THE INK SET****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ink set, whose black ink gives a black ink image having excellent printing quality, water resistance and light stability, has excellent storage stability, wettability of the face of a printing head, ejection stability in intermittent ejection, etc., and is free from bleeding and further the occurrence of white haze (the lack of coloring material in the boundary between a high surface tension color ink and a low surface tension black ink).

**SOLUTION:** This ink set for ink jet printing is used for recording color images on a material to be printed using inks of two or more colors including black ink. The black ink is composed of auto-dispersion type carbon black, in which at least one kind of hydrophilic group is bound on its surface directly or via another atomic group, and at least one material selected from a cationic material and a nonionic material. At the same time, the color ink contains at least a coloring material and a surfactant. The polarity of the coloring material in at least one color ink and the polarity of the black ink are opposite to each other. Ink jet printing and ink jet instrument using the ink set.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

15.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]